



# DIFFUSIONE ALLO STATO SOLIDO



- 1<sup>a</sup> legge di Fick: relazione più semplice tra causa ed effetto.
- L'effetto è proporzionale alla causa che lo ha generato; matematicamente:

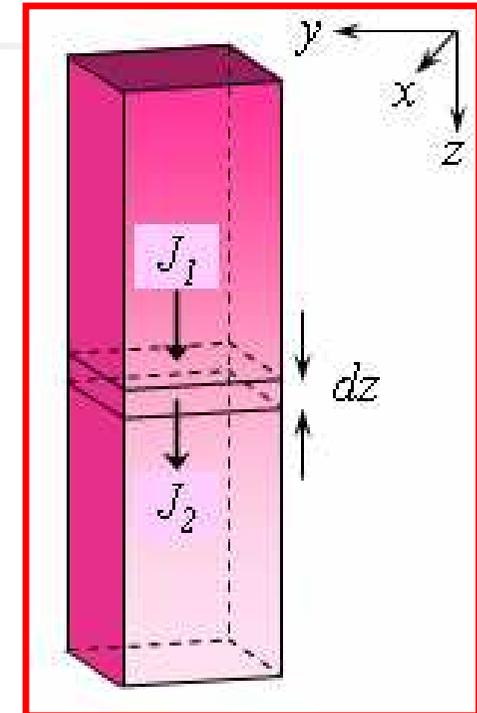
$$J = -D \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

- La costante di proporzionalità  $D$  è detta diffusività o coefficiente di diffusione; contiene la dipendenza dalla temperatura del fenomeno
- Il fenomeno è assunto monodimensionale ( $z$ )
- Il segno " - " per avere  $J > 0$

# DIFFUSIONE NON STAZIONARIA



- II<sup>a</sup> legge di Fick: descrizione quantitativa dei fenomeni non stazionari (variabili nel tempo).
- Bilancio di massa sull' elemento di volume:  
**IN – OUT + GEN = ACC**
- IN =  $J_1 S$     OUT =  $J_2 S$     GEN = 0
- ACC =  $d(C_A V)/dt$



$$J(z)S - J(z + dz)S = \frac{d(VC_A)}{dt}; V = Sdz \text{ e quindi:}$$

$$-\frac{J(z + dz) - J(z)}{dz} = \frac{dC_A}{dt} \Rightarrow -\frac{\partial J}{\partial z} = \frac{dC_A}{dt}$$



# DIFFUSIONE NON STAZIONARIA

$$J = -D \frac{\partial C_A}{\partial z} \Rightarrow -\frac{\partial}{\partial z} \left( -D \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

- Per  $D$  indipendente da  $C$  (e quindi da  $z$ ) si ha:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$$

- Equazione differenziale alle derivate parziali
- Condizioni iniziali e al contorno per la risoluzione (sorgente infinita):
- $x = 0, \forall t \geq 0 \Rightarrow C_A(x,t) = C_s$
- $t = 0, \forall x > 0 \Rightarrow C_A(x,t) = C_0$



# DIFFUSIONE NON STAZIONARIA

- Per risolvere è utile il cambio di variabile:

$$w = \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \quad \sqrt{Dt} = \text{lunghezza caratteristica di diffusione}$$

- La soluzione è la seguente (piastra semi-infinita):

$$\frac{C_A(z, t) - C_0}{C_S - C_0} = 1 - \operatorname{erf}(w)$$

- $\operatorname{erf}(w)$  è una funzione tabellata (funzione degli errori), crescente a valori tra 0 e 1.

$$\operatorname{erf}(w) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^w e^{-t^2} dt$$

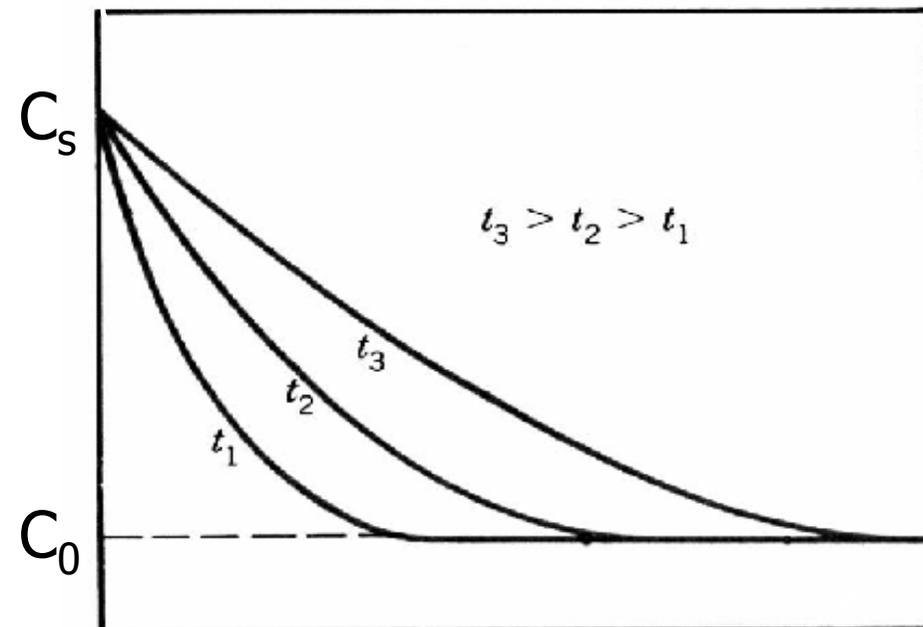


**TABLE 4.1 THE ERROR FUNCTION**

$z$	$\text{erf}(z)$	$z$	$\text{erf}(z)$
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3286	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

## TABELLA di erf(w)

**Profili di concentrazione a tempi variabili**





# EFFETTO DELLA TEMPERATURA SULLA DIFFUSIONE



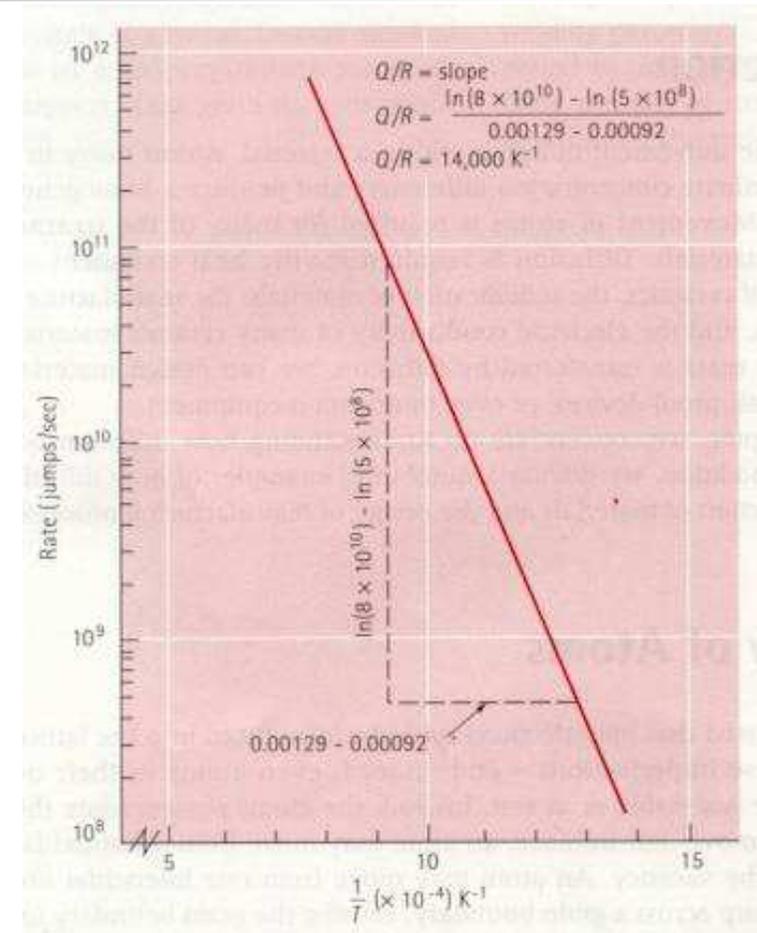
- Dipendenza di  $D$  con la temperatura: relazione di tipo Arrhenius

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

- Linearizzazione del modello:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

- Modello a due parametri  $D_0$ ,  $Q$





# COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE PER DIVERSI SISTEMI



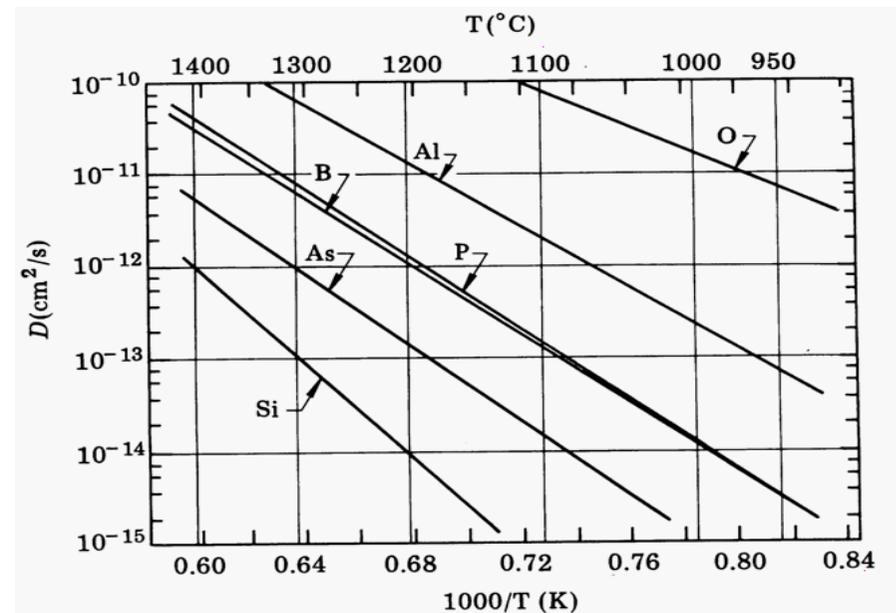
diffusion data† for representative materials

Diffusing species	Matrix material	$D_0$ $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	Q eV	Typical value‡	
				Temp., °C	D, $\text{m}^2/\text{s}$
<b>Metals</b>					
Iron	$\alpha$ -iron	16.7	2.66	900	$6.6 \times 10^{-16}$
Iron	$\gamma$ -iron	1.8	2.80	927	$3.1 \times 10^{-17}$
Carbon	$\alpha$ -iron	0.20	0.87	900	$3.7 \times 10^{-10}$
Carbon	$\gamma$ -iron	2.7	1.50	927	$1.4 \times 10^{-11}$
Copper	Copper	7.8	2.19	827	$7.2 \times 10^{-13}$
Zinc	Copper	2.1	1.77	827	$1.6 \times 10^{-13}$
Copper	Aluminum	0.84	1.41	527	$1.1 \times 10^{-14}$
<b>Semiconductors</b>					
Silicon	Silicon	$3.2 \times 10^2$	4.25	1100	$3.0 \times 10^{-19}$
Phosphorus	Silicon	3.9	3.12	1050	$5.1 \times 10^{-17}$
Boron	Silicon	$1.4 \times 10^2$	3.69	1100	$4.0 \times 10^{-17}$
<b>Ceramics</b>					
Oxygen	SiO <sub>2</sub> (cryst.)	$3.7 \times 10^{-8}$	2.39	1200	$2.5 \times 10^{-21}$
Oxygen	SiO <sub>2</sub> (glass)	$2.9 \times 10^{-4}$	2.43	1200	$1.4 \times 10^{-17}$
Phosphorus	SiO <sub>2</sub> (glass)	$1.0 \times 10^{-7}$	1.75	1200	$1.0 \times 10^{-15}$
Boron	SiO <sub>2</sub> (glass)	$3.0 \times 10^{-5}$	3.50	1200	$1.1 \times 10^{-22}$
Aluminum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (poly-	$2.8 \times 10^2$	4.95	1700	$6.3 \times 10^{-16}$
Oxygen	crystalline	$2.0 \times 10^1$	4.76	1700	$1.4 \times 10^{-16}$

† The variation of a diffusion coefficient with temperature over an appropriate range of temperature can usually be approximated by the relation  $D = D_0 \exp(-Q/kT)$ , where  $D_0$  and  $Q$  (activation energy) are constants.

‡ To convert from  $\text{m}^2/\text{s}$  to  $\text{cm}^2/\text{s}$ , multiply by  $10^4$ .

D in funzione di T per vari droganti nel silicio





# ALCUNE APPLICAZIONI DELLA DIFFUSIONE

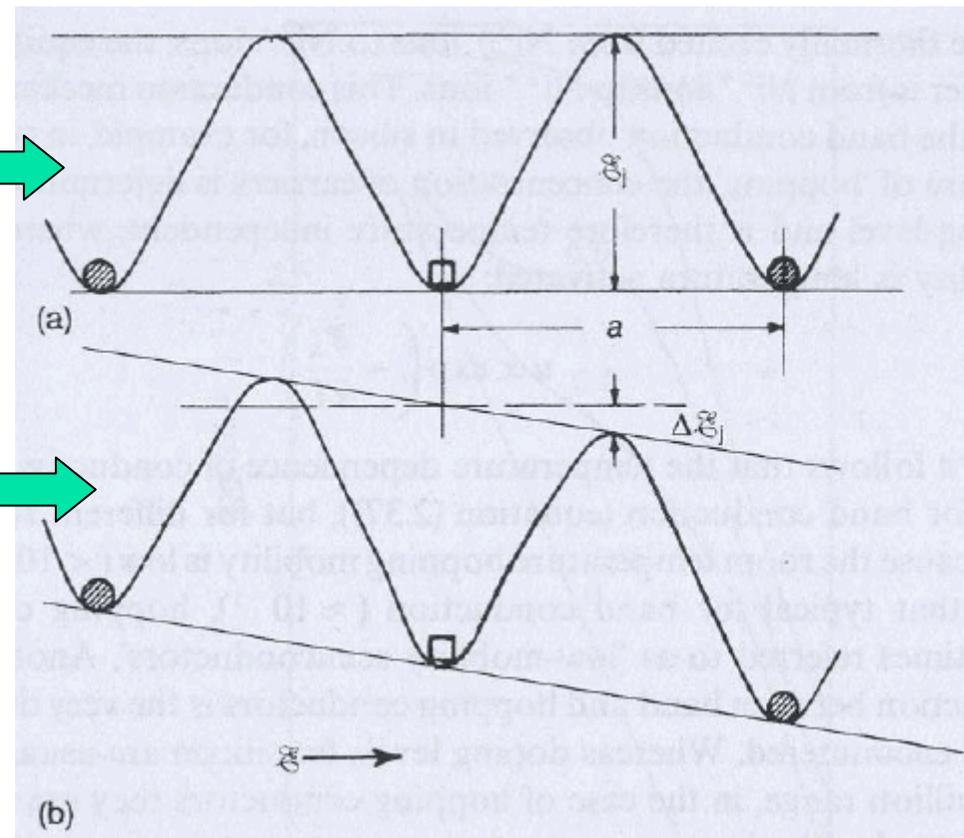


- Drogaggio dei semiconduttori: operazione fondamentale nella produzione dei dispositivi elettronici, volta ad ottenere semiconduttori estrinseci:
  - Diffusione con sorgente infinita;
  - Diffusione con sorgente finita
- Cementazione degli acciai.



# CONDUCIBILITÀ IONICA

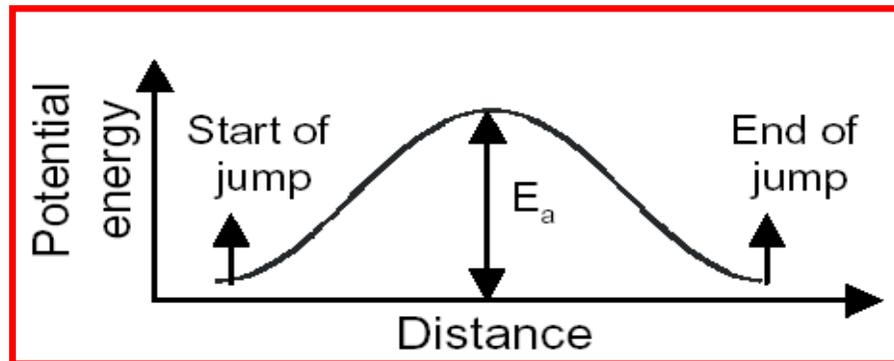
- Diffusione di particelle cariche → trasporto di carica
- Difetti puntuali (vacanze) sono indispensabili
- Assenza di campo elettrico → movimento casuale delle vacanze: non c'è carica netta trasportata
- In presenza di campo elettrico → le vacanze si muoveranno in relazione alla direzione del campo applicato: c'è una **conduzione ionica**





# CONDUCIBILITÀ IONICA

- Movimento nel reticolo attivato termicamente (barriera energetica da superare);



$$\frac{\sigma}{D} = \frac{nZ^2 e^2}{kT}$$

Relazione tra  $\sigma$  e  $D$   
(Nernst-Einstein)



$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$



# CONDUCIBILITÀ IONICA

$$\sigma = \sum n(Ze)\mu$$

- $\sigma$  = conducibilità elettrica ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )
- $n$  = concentrazione dei portatori di carica ( $\text{m}^{-3}$ )
- $Z$  = carica dello ione
- $e$  = carica elementare (dell'elettrone) ( $1.6 \times 10^{-19}$  coul)
- $\mu$  = mobilità dello ione (velocità di deriva/campo elettrico applicato) ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

$$\mu \propto \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$$



# CONDUCIBILITÀ IONICA

- Fattori importanti nella conduzione ionica:
  - Struttura cristallina (presenza di cammini preferenziali)
  - Dimensione degli ioni (ioni più grandi sono ostacolati nella mobilità a causa delle interazione degli elettroni più esterni)
  - Carica degli ioni (ioni a carica più elevata polarizzano ioni di carica opposta innalzando la barriera energetica)

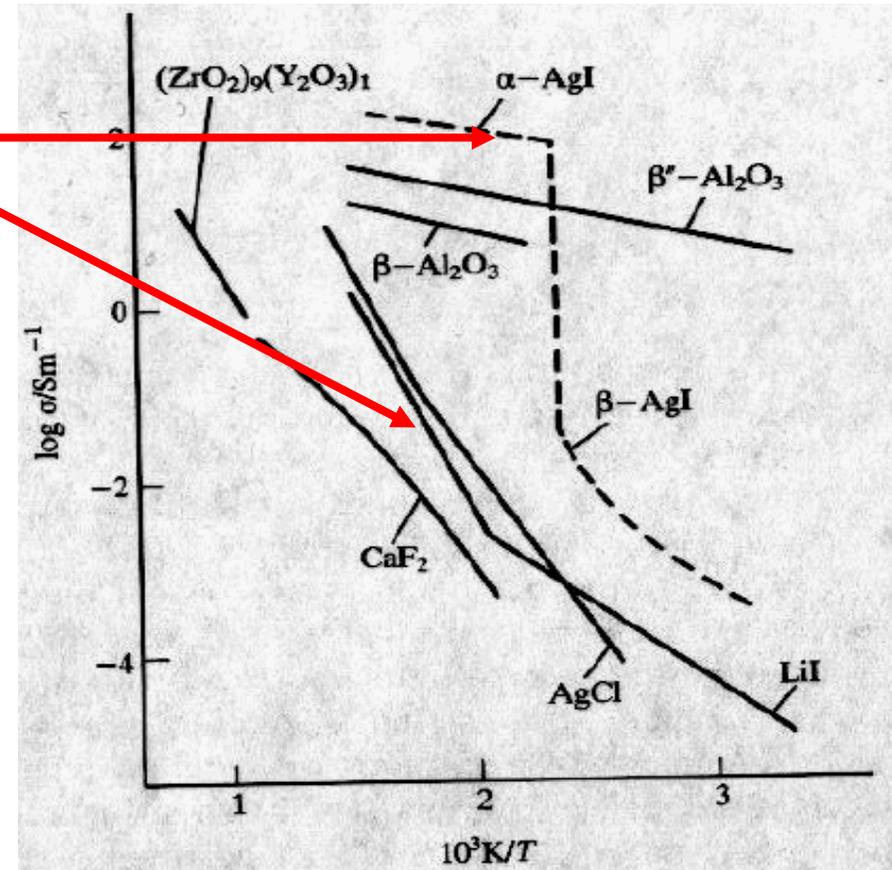


# CONDUCIBILITÀ IONICA

Comportamenti  
anomali

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT}$$

Molto spesso è diagrammato  
il  $\ln(\sigma)$  al posto di  $\ln(\sigma T)$   
perché c'è poca differenza





# DIAGRAMMA DI NaCl



- Comportamento intrinseco ed estrinseco
- **Intrinseco**: trascurabile effetto di difetti legati a impurezze ( $n$  non costante);
- **Estrinseco**: comportamento governato dalle impurezze ( $n$  costante).

$$\sigma = N \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) (Ze)\mu$$

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left[-\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta H_f}{2k} + \frac{E_a}{k}\right)\right]$$

$$\ln \sigma T = \ln \sigma_0 - \left(\frac{\Delta H_f}{2k} + \frac{E_a}{k}\right) \frac{1}{T}$$

pendenza

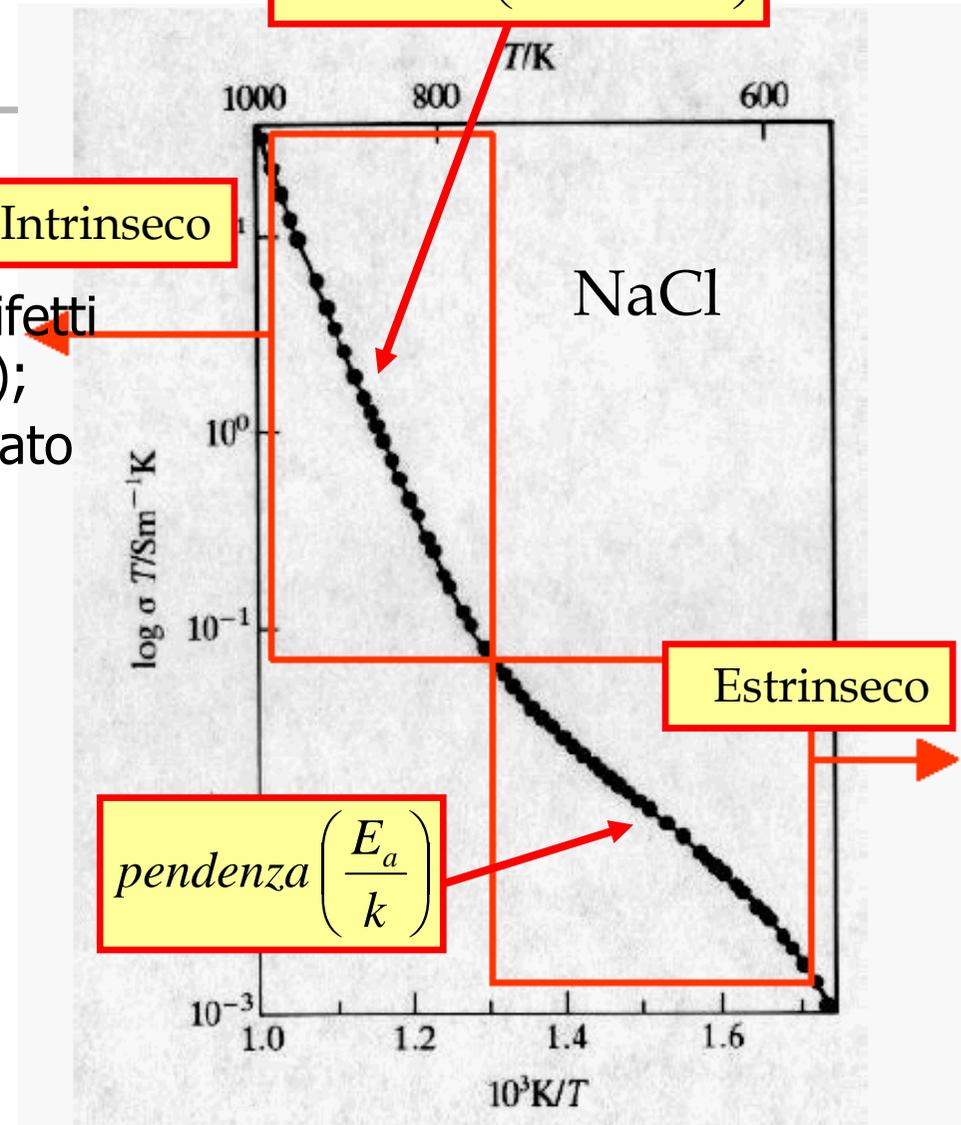
Intrinseco

NaCl

Estrinseco

pendenza  $\left(\frac{E_a}{k}\right)$

pendenza  $\left(\frac{\Delta H_f}{2k} + \frac{E_a}{k}\right)$





# ANOMALIA DI AgI (FAST-ION CONDUCTORS)



- $\alpha$ -AgI conducibilità  $10^4$  maggiore di  $\beta$ -AgI;
- Come è possibile: polimorfismo tra le forme  $\beta$  e  $\alpha$ .
- La forma  $\alpha$  ha una struttura cristallina particolare che rende agevole la mobilità dei cationi  $\text{Ag}^+$ .



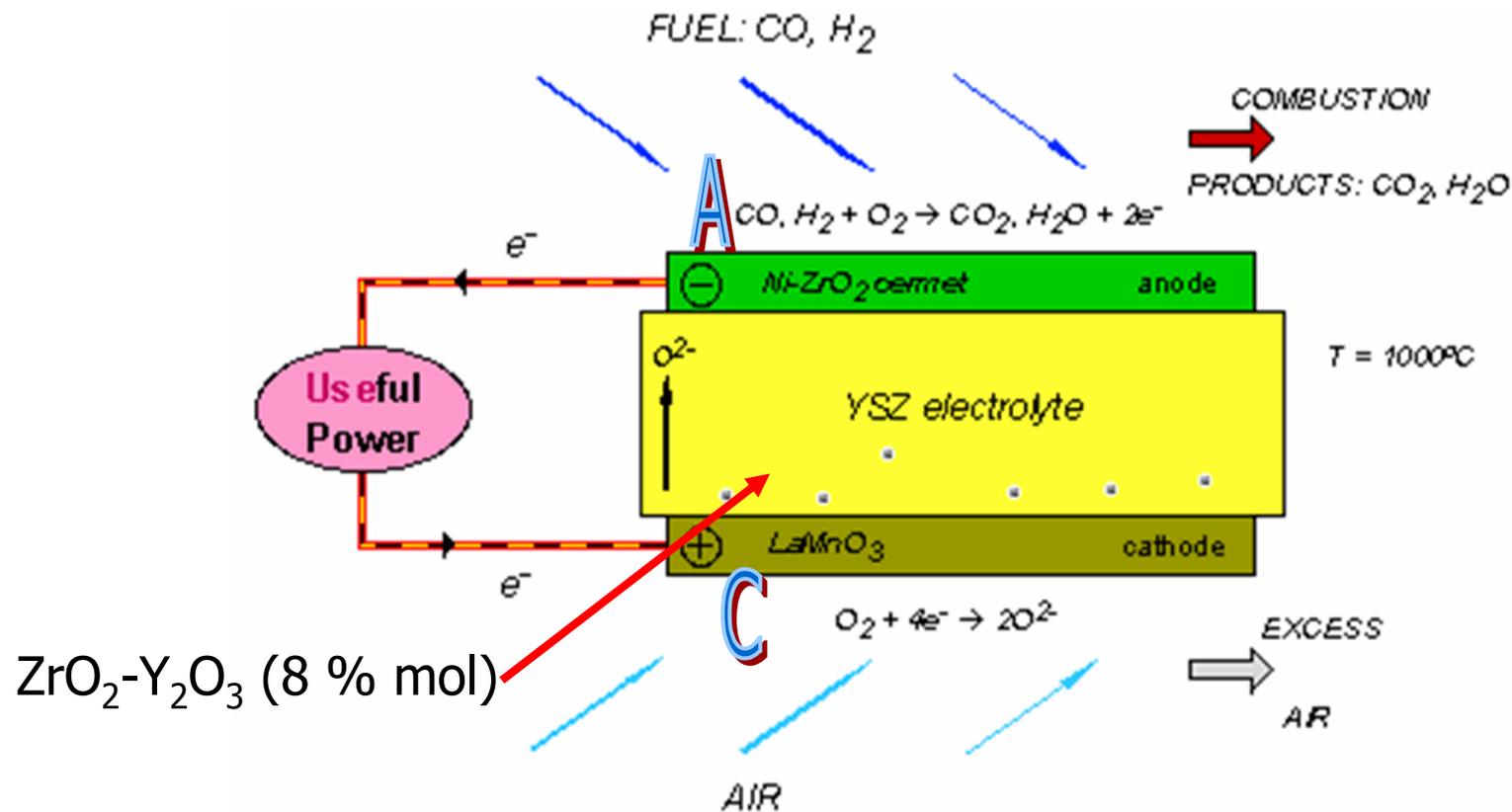
# CONDUCIBILITÀ IONICA

- Grande interesse nelle celle elettrochimiche con elettroliti solidi:
  - Batterie allo stato solido;
  - Celle a combustibili ad ossidi;
  - Sensori di gas (sonda lambda).



# CONDUCIBILITÀ IONICA

- Celle a combustibile a ossidi (SOFC)





# CONDUCIBILITÀ IONICA

## ■ Struttura della zirconia drogata con yttria

$ZrO_2-Y_2O_3$  (8 % mol)

Formula chimica?

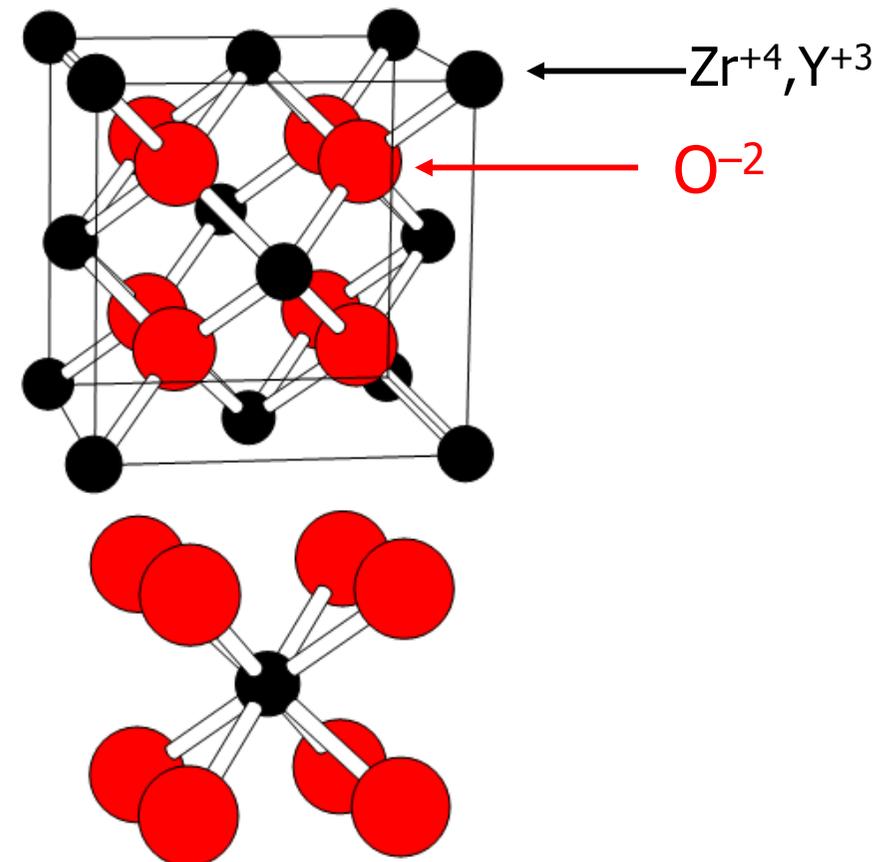
Struttura cubica della fluorite

Soluzione solida **sostituzionale** in cui  $Y^{+3}$  sostituisce  $Zr^{+4}$

Come si bilancia questo deficit di carica positiva?

Cationi più grandi stabilizzano la forma cubica

$Y^{+3} = 0.106$  nm,  $Zr^{+4} = 0.087$  nm





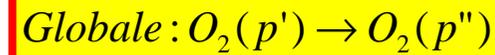
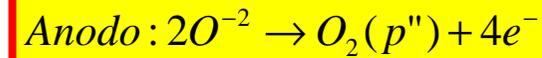
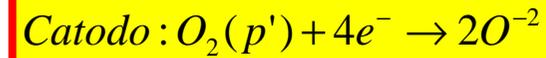
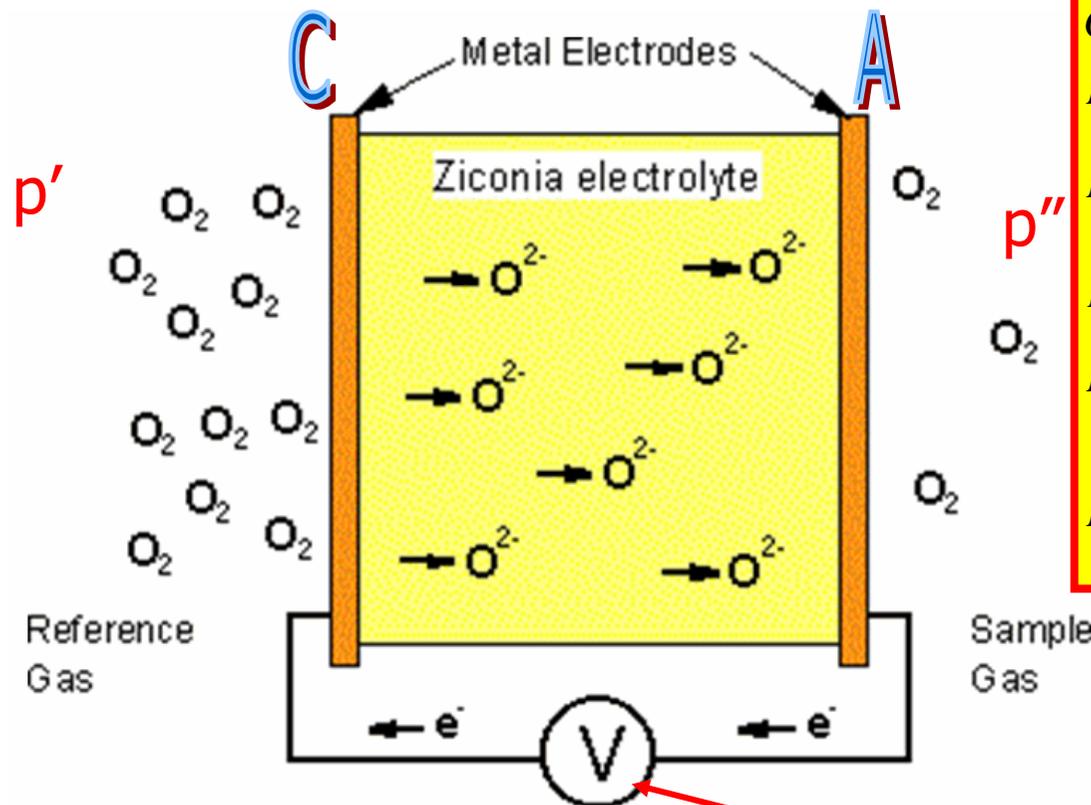
# CONDUCIBILITÀ IONICA

- Caratteristiche dei vari materiali:
- Elettrolita:
  - Non poroso
  - Conducibilità ionica molto elevata
  - Conducibilità elettronica molto bassa
- Elettrodi:
  - Alta conducibilità elettronica
  - Stabilità chimica
  - Sufficientemente poroso per agevolare il flusso dei gas



# CONDUCIBILITÀ IONICA

## ■ Sensore di ossigeno



Nernst :

$$E = E^\circ - \frac{0.0591}{4} \log \frac{p''}{p'} = \frac{0.0591}{4} \log \frac{p'}{p''}$$

$p''$  è una  $p$  di riferimento (esempio 0.21 atm)

$$E = \frac{0.0591}{4} \log \frac{p'}{p_{Rif}}$$

; per T variabile :

$$E = \frac{RT \ln 10}{4F} \log \frac{p'}{p_{Rif}}$$

Da V si ricava  $p'$



# COMPORTAMENTO ELETTRICO DEI MATERIALI



- Classificazione tradizionale dei materiali ingegneristici dal punto di vista del comportamento elettrico:
  - *conduttori;*
  - *semiconduttori;*
  - *isolanti.*



# COMPORTAMENTO ELETTRICO DEI MATERIALI

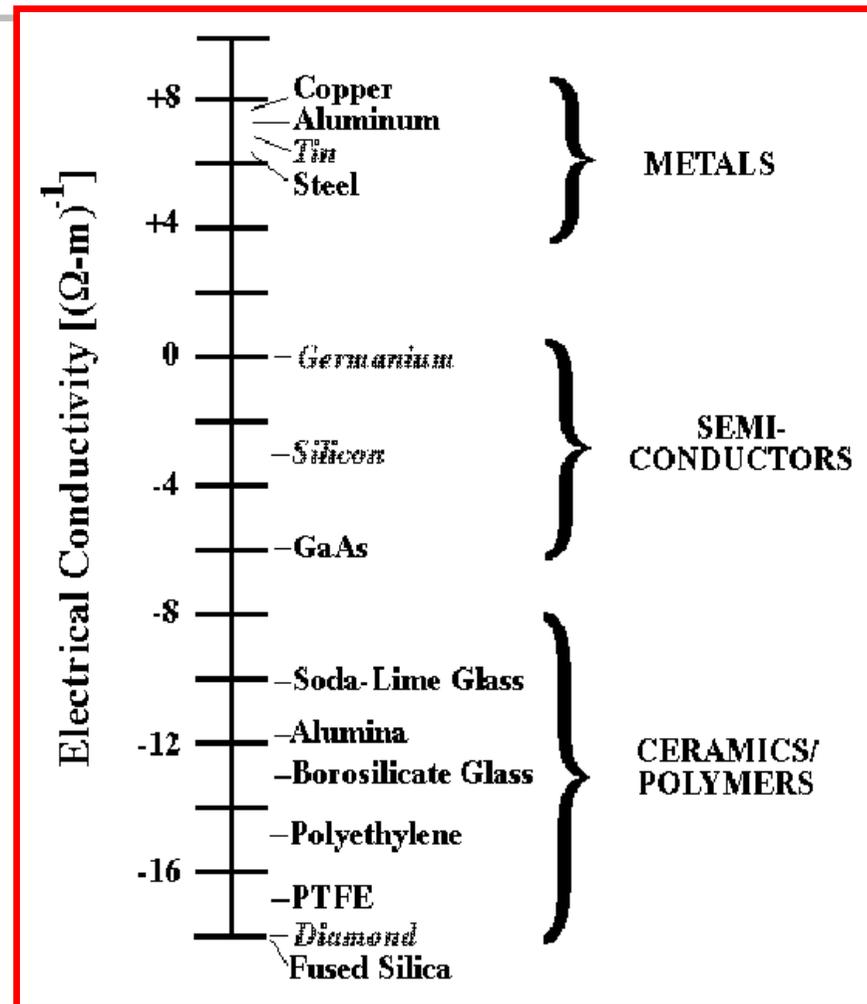


- La classificazione è fatta in base ai valori della proprietà intrinseca *conducibilità elettrica* ( $\sigma$ ) o del suo inverso *resistività elettrica* ( $\rho$ ).
- Valori indicativi per la classificazione:
  - **Conduttori**  $\leftrightarrow$  alta  $\sigma$  e bassa  $\rho \leftrightarrow \rho \approx 1.6 \times 10^{-8} \div 1.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$
  - **Isolanti**  $\leftrightarrow$  bassa  $\sigma$  e alta  $\rho \leftrightarrow \rho \approx 10^7 \div 10^{18} \Omega\text{m}$
  - **Semiconduttori**  $\leftrightarrow$  valori intermedi di  $\sigma$  e  $\rho$

# CONDUCIBILITÀ ELETTRICA DI ALCUNI MATERIALI A 300 K ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )

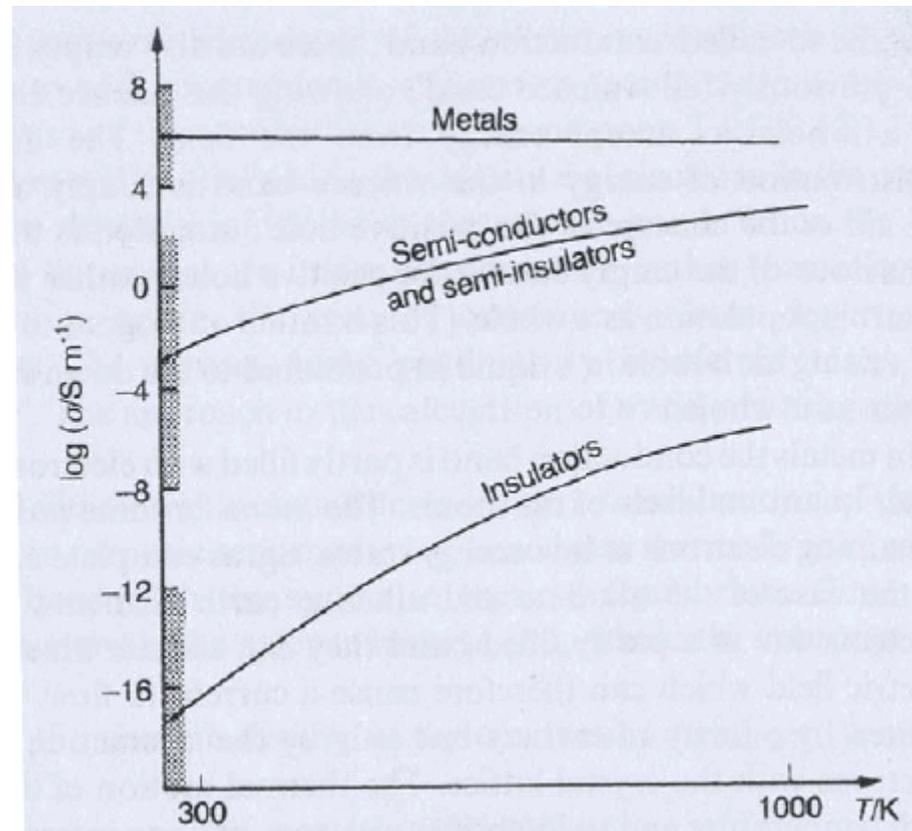


Argento	$6.3 \times 10^7$
Rame	$6 \times 10^7$
Ferro	$1.0 \times 10^7$
Grafite (C)	$3 \times 10^4$
Germanio	2.2
Silicio	$4 \times 10^{-4}$
Vetro	$10^{-10}$
Diamante	$10^{-14}$
Polietilene	$10^{-15}$



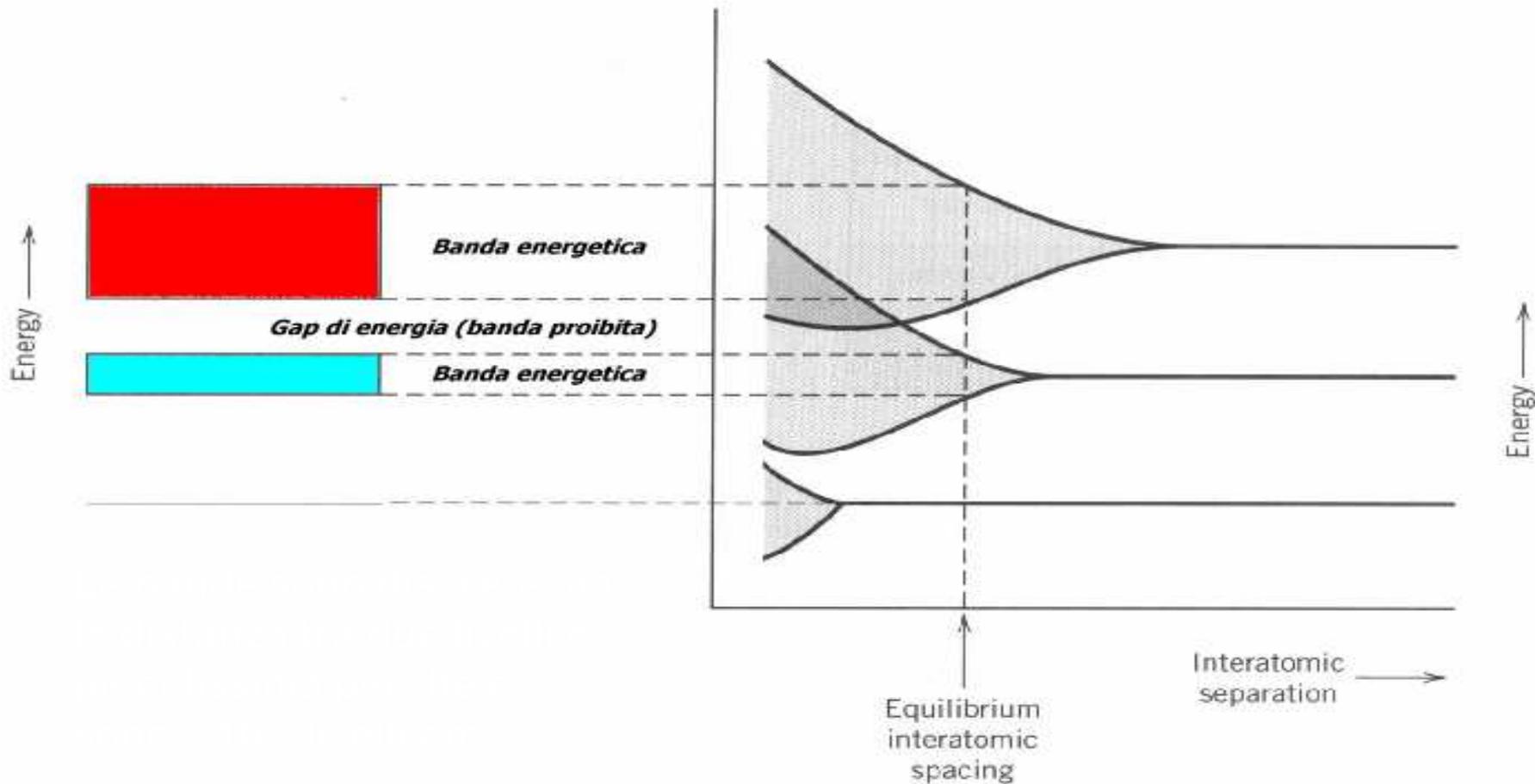


# DIAGRAMMI A BANDE ENERGETICHE



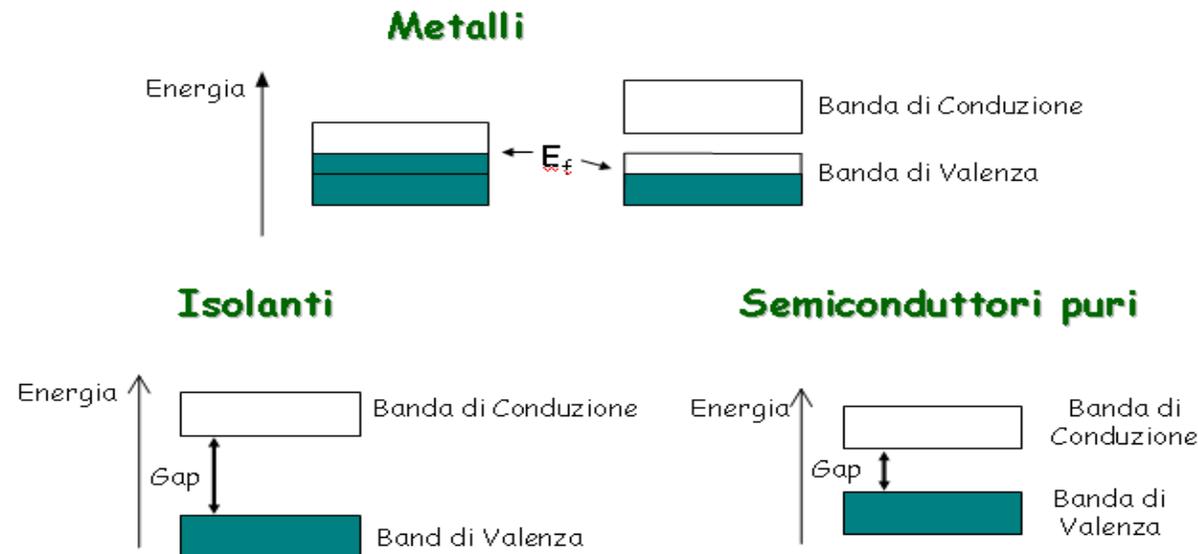


# DIAGRAMMI A BANDE ENERGETICHE





# DIAGRAMMI A BANDE ENERGETICHE DEI MATERIALI: SITUAZIONE A 0 K



- Si evidenzia un livello energetico molto importante  $E_f$ : a 0 K non ci sono elettroni con energia maggiore di  $E_f$ .